

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/42534 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 9/22, D03D 15/00 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島崎賢司 (SHI-MAZAKI, Kenji) [JP/JP]. 田中慎太郎 (TANAKA, Shintaro) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩 234 東邦テナックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10186
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 21 日 (21.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 高畑靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋 3 丁目 1 番 4 号 メゾンサンシャイン 833 号 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-357411 2000 年 11 月 24 日 (24.11.2000) JP  
特願 2001-193650 2001 年 6 月 26 日 (26.06.2001) JP  
特願 2001-258917 2001 年 8 月 29 日 (29.08.2001) JP  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦テナックス株式会社 (TOHO TENAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷 2 丁目 38-16 Tokyo (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 02/42534 A1

(54) Title: CARBON FIBER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭素繊維シート、その製造方法

(57) Abstract: A method for producing a carbon fiber sheet which comprises subjecting a polyacrylonitrile oxidized fiber sheet, optionally having 0.2 to 5 wt % of a resin incorporated therein, to a treatment of compression in the thickness direction under conditions of 150 to 300 °C and 5 to 100 Mpa (when no resin is incorporated, 10 to 100 Mpa) to prepare a compressed oxidized fiber sheet having a bulk density of 0.40 to 0.80 g/cm<sup>3</sup> and compressed with a compression ratio of 40 to 75 %, and then firing the compressed oxidized fiber sheet. The resultant carbon fiber sheet has a thickness of 0.15 to 1.0 mm, a bulk density of 0.15 to 0.45 g/cm<sup>3</sup>, a carbon fiber content of 95 mass % or more, a compression deformation ratio of 10 to 35 %, an electric resistance value of 6 mΩ or more and a degree of feeling of 5 to 70 g.

[続葉有]



---

(57) 要約:

ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートに必要により 0.2～5 重量%の樹脂を含有させ、次いでポリアクリロニトリル酸化繊維シートを 150～300℃、5～100MPa（樹脂処理を行っていない場合は、10～100MPa）の条件化で厚さ方向に圧縮処理して嵩密度 0.40～0.80g/cm<sup>3</sup>、圧縮率 40～75% 圧縮処理をした酸化繊維シートを得、その後圧縮処理をした前記酸化繊維シートを焼成する炭素繊維シートの製造方法。得られた炭素繊維シートは、厚さ 0.15～1.0mm、嵩密度 0.15～0.45g/cm<sup>3</sup>、炭素繊維含有率 95 質量%以上、圧縮変形率 10～35%、電気抵抗値 6mΩ 以下、風合度 5～70g である。

## 明細書

## 炭素繊維シート、その製造方法

## 5 技術分野

本発明は、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを焼成して得られる炭素繊維シート、及びその製造方法に関する。更に詳述すれば、炭素繊維含有率が高く、薄く、賦形性に優れており、更に厚さ方向の導電性に優れており、接地材料や電池電極材料等の通電材料として好適な炭素

## 10 繊維シート、及びその製造方法に関する。

この炭素繊維シートは、高分子電解質型燃料電池、レドックスフロー電池、亜鉛臭素電池、亜鉛塩素電池等の電池用電極材や、食塩電解用電極材等の電気分解用電極材に用いて好適である。

## 15 背景技術

通電性を有し、耐腐食性に優れたシート状の炭素材料をアース接地材料や電池電極材料に用いる開発が進められている。このような用途に用いる炭素シートに要求される特性としては、シートの厚さ方向の電気抵抗値が小さいことがある。

## 20 また、特に炭素繊維シートを電池の電極材料として用いる場合、近年電池の小型化、軽量化が進む中で、これに対応できるように、炭素繊維シート自体の厚さを薄くすると共に、高嵩密度化する必要がある。これらは、炭素材料の厚さ方向の電気抵抗値を減少させる。

## 25 従来、このような用途の炭素繊維シートとして、炭素成形体、炭素繊維織物、炭素繊維不織布等が知られている。

シート状で高嵩密度の炭素成形体としては、炭素繊維強化炭素材（c/c ペーパー）が知られている（特許第 2 5 8 4 4 9 7 号公報、特開昭

63-222078号公報)。このシートは、炭素繊維チョップを抄造した後、抄造した炭素繊維チョップにフェノール樹脂等を含浸させてフェノール樹脂複合材を得、更にフェノール樹脂複合材に含浸させたフェノール樹脂等を炭素化することにより製造している。

- 5 このシートは、金型を用いるプレス成形により製造するため、厚さ精度と表面平滑性に優れている。しかし、このシートは柔軟性に乏しいので、巻物状にすることができない。このため、長いシートを必要とする様な用途には不向きである。

- また、脆性が高いことから、運搬や加工の際に生じる衝撃等により、  
10 容易に破損が起きる。更に、製造コストが高く、通電材料として大量に用いる場合は、高価なものになる。炭素繊維強化炭素性シートの脆性が高く、柔軟性が乏しい理由は、含浸させた樹脂の炭化分が多量に存在するからである。

- 柔軟性を保ったまま高嵩密度のシートを得るには、シートに占める炭  
15 素繊維の含有率を高くすることが必要である。

柔軟性を持ったシート状炭素材料としては、炭素繊維織物が知られている。織物には、フィラメント織物（特開平4-281037号公報、特開平7-118988号公報）と、紡績系織物（特開平10-280246号公報）とがある。

- 20 これらは、巻物状に出来る程度に柔らかく、保管や長尺物として用いる用途に於て取扱い性が良いことが、その特徴の一つとして挙げられる。

- フィラメント織物は炭素繊維束を織って織物にしたものである。炭素繊維束を構成する炭素繊維の数は種々である。このフィラメント織物は、炭素繊維軸の方向が基本的に織物面方向と平行である。このため、織物  
25 面方向の電気抵抗値は低い、織物厚さ方向の電気抵抗値は高い。

一方、紡績系織物としては、ポリアクリロニトリル（PAN）系酸化繊維紡績系を用いて酸化繊維織物を作り、これを焼成して炭素繊維紡績

系織物としたものが知られている。この炭素繊維紡績系織物は、一般的に炭素繊維フィラメント織物よりも柔軟である。また、紡績糸は短繊維を撚り合せているため、炭素繊維フィラメント織物よりも厚さ方向の電気抵抗値が低くなることが期待出来る。また、製造コストは、前記 c / c ペーパーよりも安価である。

しかしながら、従来の炭素繊維紡績系織物は一般的に嵩密度が低い。従って、厚さ方向の電気抵抗値も前記 c / c ペーパーよりも低いものの、導電性が要請される電極等の用途に対しては依然として電気抵抗値は高い。

10 また、紡績系織物として、PAN系炭素繊維を所定の長さに切断し、これを製織した炭素繊維織物が提案されている（特開平10-280246号公報）。しかし、この織物は嵩密度が低い。嵩密度を高めるため圧縮加工すると、炭素繊維織物は微粉碎化してしまう。

炭素繊維織物と同等に柔軟で取扱い性の良い炭素繊維シートとして、  
15 炭素繊維不織布がある。このものは、打抜き加工を施した場合、その形状を c / c ペーパーや炭素繊維織物に比べて保持しやすく、更にそれらに比べて製造工程が簡単で、安価に製造できる。一般に、炭素繊維不織布は、PAN系酸化繊維にウォータージェット処理、ニードルパンチ処理等を施すことにより酸化繊維不織布を作製し、そのものを焼成することにより得られるので、繊維軸が厚さ方向を向いた繊維が炭素繊維強化炭索性シートに比べて多い。このため炭素繊維不織布は炭素繊維強化炭索性シートよりも厚さ方向の電気抵抗値が小さくなることを期待できる。

しかしながら、従来の酸化繊維不織布は一般的に嵩密度が低いので、このものを焼成して得られる炭素繊維不織布の厚さ方向の電気抵抗値は、  
25 電極等の用途に対しては依然として高い。

例えば、特開平9-119052号公報には、PAN系酸化繊維でウェブを作り、これをウォータージェット処理する酸化繊維不織布の製造

方法が記載されている。しかし、この方法で得られる不織布は嵩密度が低い。

- 特表平 9 - 5 1 1 8 0 2 号公報は、熱可塑性ポリマー組成物からなる内部コア領域と、それを取囲む炭素質材料からなる外部被覆領域とを有する二領域安定繊維を用いて織物やフェルトを製造する技術を開示している。この二領域安定繊維の比重は 1. 2 0 ~ 1. 3 2 で比較的低い。この繊維を用いて製造した織物やフェルトは嵩密度が低い。

#### 発明の開示

- 10 本発明者等は酸化繊維紡績糸や酸化繊維シートの仕様を検討し、さらに酸化繊維シートに樹脂処理や圧力処理を施すことを検討した。その結果、従来よりも高嵩密度で、適度な柔軟性があり、厚さ方向の電気抵抗値の低い炭素繊維シートを製造できることを見いだし、本発明を完成するに至った。
- 15 本発明の目的とするところは、接地材料や電池電極材等の通電材料として好適であって、高嵩密度で、適度な柔軟性があり、厚さ方向の電気抵抗値が小さく、賦形性に優れた炭素繊維シート及びその製造方法を提供することにある。

本発明は、以下に記載するものである。

- 20 [1] 厚さ 0. 1 5 ~ 1. 0 mm、嵩密度 0. 1 5 ~ 0. 4 5 g / c m<sup>3</sup>、炭素繊維含有率 9 5 質量%以上、圧縮変形率 1 0 ~ 3 5 %、電気抵抗値 6 m Ω 以下、風合度 5 ~ 7 0 g の炭素繊維シート。
- [2] 繊維交差部分の単繊維の断面形状が扁平であり、かつ断面の長軸方向が炭素繊維シート表面と略平行である炭素繊維シート。
- 25 [3] 繊維交差部分において、単繊維の断面の最大直径 (L 1) と、単繊維の断面の最小直径 (L 2) とで示される単繊維の扁平度 (L 2 / L 1) が 0. 2 ~ 0. 7 である [2] に記載の炭素繊維シート。

〔４〕 炭素繊維シートの繊維交差部分以外において、単繊維の扁平度（ $L2/L1$ ）が０．７を超える部分を少なくとも含む〔２〕に記載の炭素繊維シート。

〔５〕 ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを焼成する炭素繊維シート  
5 維シートの製造方法において、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを１５０～３００℃、１０～１００ＭＰａの条件下で厚さ方向に圧縮処理して嵩密度が０．４０～０．８０ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>、圧縮率４０～７５％の圧縮処理をした酸化繊維シートを得、次いで前記圧縮処理した酸化繊維シートを焼成することを特徴とする〔１〕に記載の炭素繊維シートの製造方法。  
10

〔６〕 ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを焼成する炭素繊維シート  
維シートの製造方法において、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートに０．２～５質量％の樹脂を含有させ、次いで前記樹脂を含有させたポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを１５０～３００℃、５～１００Ｍ  
15 Ｐａの条件下で厚さ方向に圧縮処理して嵩密度が０．４０～０．８０ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>、圧縮率４０～７５％の圧縮処理をした酸化繊維シートを得、その後圧縮処理した前記酸化繊維シートを焼成することを特徴とする〔１〕に記載の炭素繊維シートの製造方法。

本発明においては、酸化繊維シートを特定の条件で圧縮処理するようにしたので、酸化繊維シートを好適に圧縮成形でき、これを焼成することにより、嵩密度が高く、且つ連続処理に適した適度に柔軟性のある炭素繊維シートを得ることが出来る。このようにして製造した炭素繊維シートは、厚さ方向の電気抵抗が低いので、アース接地材料、電池電極材等の通電材料として好適なものである。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

### 酸化繊維

本発明炭素繊維シートを製造する際の出発原料はPAN系酸化繊維である。

- 5 PAN系繊維は、アクリロニトリルモノマー単位を90～98質量%、  
コモノマー単位を2～10質量%含有するものが好ましい。コモノマー  
としては、アクリル酸メチルエステル等のアクリル酸アルキルエステル、  
アクリルアミド、イタコン酸等のビニルモノマーが例示できる。

- 10 本発明においては、上記PAN系繊維を耐炎化处理してPAN系酸化  
繊維を製造するものである。耐炎化处理は、空气中、初期酸化温度22  
0～250℃で10分間処理後、昇温速度0.2～0.9℃/分で最高  
温度250～280℃まで昇温し、この温度で5～30分間保持する条  
件が好ましい。上記PAN系繊維の耐炎化处理により、以下に示す性状  
のPAN系酸化繊維を製造するものである。

- 15 PAN系酸化繊維の繊維度は0.55～2.4 d t e x が好ましい。繊維  
度が0.55 d t e x 未満場合、単繊維の糸強力が低く、紡績加工時に  
糸切れを生ずる。繊維度が2.4 d t e x を超える場合、紡績時に目標の  
撚り数が得られず、紡績糸強度が低下する。その結果、織物を製造する  
ときに紡績糸の切断や毛羽が発生し、織物製造が困難になる。PAN系  
20 酸化繊維を用いて酸化繊維不織布、酸化繊維フェルト等の酸化繊維シー  
トを製造する場合、PAN系酸化繊維の繊維度も同様に上記範囲が好まし  
い。

酸化繊維の断面形状は、円状、扁平状等の任意の形状でよい。

- 25 繊維比重

PAN系酸化繊維の繊維比重は、1.34～1.43が好ましい。繊維  
比重が1.34未満の場合、酸化繊維シートの焼成時にシートの面方



- 向の収縮ムラが生じやすい。また、1.43を超える場合、酸化繊維の単繊維伸度が低下する。これを用いて製造する紡績糸は、強度が低くなる。また、後述する圧縮処理により酸化繊維シートの厚さを低減させることが難しい。不十分に圧縮した酸化繊維シートを焼成しても本発明で
- 5 規定する薄物の炭素繊維シートを得難い。

#### クリンプ率、クリンプ数

- PAN系酸化繊維を紡績する場合及び不織布加工する場合、予めクリンプ加工を行う。この場合、PAN系酸化繊維のクリンプ率は8～25%、
- 10 クリンプ数は2.4～8.1ケ/cmが好ましい。クリンプ率が8%未満の場合、繊維同士の絡み合いが少ないため、紡績加工時糸切れを生ずる。25%を超える場合、単繊維強度が低下し、紡績加工が難しい。クリンプ数が2.4ケ/cm未満の場合、紡績加工時に糸切れが生じる。またクリンプ数が8.1ケ/cmを超える場合、単繊維強度が低下し、クリ
- 15 ンプ加工時に繊維切れが生じやすい。

酸化繊維不織布、酸化繊維フェルト等の酸化繊維シートを製造する場合も同様である。

#### 乾強度

- 20 PAN系酸化繊維の乾強度は0.9g/dtex以上が好ましい。0.9g/dtex未満の場合、酸化繊維シートの製造時の加工性が低下する。

#### 乾伸度

- 25 PAN系酸化繊維の乾伸度は8%以上が好ましい。乾伸度が8%未満の場合は、酸化繊維シートの製造時の加工性が低下する。

### 結節強度

PAN系酸化繊維の結節強度は0.5～1.8 g/dtexが好ましい。結節強度が0.5 g/dtex未満の場合、酸化繊維シートの製造時の加工性が低下し、更に得られる酸化繊維シート及び炭素繊維シートの強度が低下する。また結節強度が1.8 g/dtexを超えるものは、その製造自体が困難である。

### 結節伸度

PAN系酸化繊維の結節伸度は5～15%が好ましい。結節伸度が5%未満の場合、酸化繊維シートの製造時の加工性が低下し、更に得られる酸化繊維シート及び炭素繊維シートの強度が低下する。また結節伸度が15%を超えるものは、その製造自体が困難である。

酸化繊維を紡績する場合は、PAN系酸化繊維の平均カット長は25～65 mmが好ましい。この範囲外では、紡績時に糸切れを生じ易くなる。

### PAN系酸化繊維紡績糸の製造

上記PAN系酸化繊維を用いて紡績糸を製造する場合、まず上記PAN系酸化繊維を常法により紡績してPAN系酸化繊維紡績糸を製造する。次に、この紡績糸を用い、これを精紡して、上撚り及び下撚り数が200～900回/mの20～50番手単糸もしくは双糸で構成された紡績糸を製造する。

紡績糸の撚り数は、200～900回/mが好ましい。この範囲外では、紡績時の強度が低下し、これを用いて織物加工をすることが難しくなる。

### 酸化繊維シートの製造

本発明においては、上記PAN系酸化繊維又はその紡績糸を用いて酸化繊維シートを製造する。

酸化繊維シートの種類としては、酸化繊維不織布、酸化繊維フェルト、酸化繊維紡績糸織物等が例示できる。

- 5      酸化繊維シートの厚さは0.3～2.0mmが好ましい。酸化繊維シートの厚さが0.3mm未満の場合、後述する圧縮処理を行う際に充分圧縮できず、高嵩密度の酸化繊維シートが得られない。また、酸化繊維シートの厚さが2.0mmを超える場合、得られる炭素繊維シートの厚さ方向の電気抵抗値が高くなる。
- 10      酸化繊維シートの嵩密度は0.07～0.40g/cm<sup>3</sup>が好ましく、0.08～0.39g/cm<sup>3</sup>がより好ましい。嵩密度が0.07g/cm<sup>3</sup>未満の場合は、目標とする嵩密度の炭素繊維シートを得られない。また嵩密度が0.40g/cm<sup>3</sup>を超える場合は炭素繊維シートの強度低下や、目標とする柔軟性が得られない。
- 15      シートの製造方法としては、それ自体当業者に公知の酸化繊維シートの製造方法を適宜採用できる。

#### 圧縮酸化繊維シートの製造

- 20      本発明においては、次いで上記酸化繊維シートに必要により樹脂を含有させる。樹脂を含有させた後、又は樹脂を含有させることなく、酸化繊維シートを厚さ方向に圧縮処理し、これにより圧縮酸化繊維シートを得る。この圧縮処理により、後述するように、炭素繊維の交差部において炭素繊維に偏平さが付与される。

- 25      酸化繊維シートに樹脂を含有させる場合は、樹脂を含有させない場合に比べて圧縮処理がより容易になり、より薄くて高嵩密度の酸化繊維シートを得ることができる。一般的に、圧縮処理した酸化繊維シートは後述する炭素化時に厚さ方向に多少膨張する。樹脂を含有させることによ

り、この膨張を最小限に抑制できる。酸化繊維シートに樹脂を含有させると、この樹脂の膨張抑制作用が働き、より薄くて嵩密度の高い炭素繊維シートが得られる。

上記酸化繊維シートに樹脂を含有させる方法としては、所定濃度の樹脂浴に酸化繊維シートを浸漬させた後乾燥させる方法を例示できる。樹脂の含有量は、酸化繊維に対して0.2～5.0質量%が好ましく、0.3～4.0質量%がより好ましい。樹脂付着量が0.2質量%未満の場合は、樹脂の添加効果が無い。5.0質量%を超える場合は、次工程の焼成時に硬くなり、柔軟性が失われ、微粉末が発生する。樹脂浴の濃度としては、0.1～2.5質量%が例示できる。

樹脂は、圧縮処理時に酸化繊維同士を接着して、酸化繊維シートの膨張を最小限に抑制する作用を示す。樹脂としては、例えばポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、カルボキシメチルセルローズ(CMC)等のセルロース系誘導体が挙げられる。これらの樹脂のうち、圧縮処理時の粘性が高く、接着能力が高いPVA、CMC、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸エステルが特に好ましい。樹脂浴は、これら樹脂を有機溶媒や水に溶解又は分散させたものである。

酸化繊維シートの圧縮処理方法としては、ホットプレスやカレンダーローラー等を用いて圧縮する方法が例示できる。

圧縮処理温度は、150～300℃が好ましく、より好ましくは170～250℃である。圧縮処理温度が150℃未満の場合、圧縮処理が不十分で高嵩密度の圧縮酸化繊維シートを得ることが出来ない。また、300℃を超える場合、得られる圧縮酸化繊維シートの強度低下が起きる。

圧縮処理圧力は、樹脂処理を行っていない場合は、10～100MP

a が好ましく、より好ましくは 15 ～ 90 MPa である。圧縮処理圧力が 10 MPa 未満の場合は圧縮が不十分で、高嵩密度の圧縮酸化繊維シートを得ることが出来ない。また、圧縮処理圧力が 100 MPa を超える場合、酸化繊維に損傷が生じ、得られる圧縮酸化繊維シートの強度が低下する。その結果、焼成を連続的に行うことが困難になる。樹脂処理を行っている場合は、前述の樹脂の接着作用と膨張抑制作用により、樹脂処理を行っていない場合よりも低い圧力でも目的とする嵩密度の炭素繊維シートを得ることができる。樹脂処理を行っている場合の圧縮処理圧力は、5 ～ 100 MPa が好ましい。

- 10 酸化繊維シートの圧縮処理時間は、好ましくは 3 分間以内、より好ましくは 0.1 秒～1 分間である。3 分間よりも長時間圧縮処理を行っても、更に圧縮されず、かえって繊維の損傷が激しくなる。

圧縮率は 40 ～ 75 % が好ましい。

- 15 圧縮率 C を下記式で定義する。t a は圧縮前の酸化繊維シートの厚さを、t b は圧縮後の酸化繊維シートの厚さを示す。

$$C (\%) = 100 \times t b / t a$$

圧縮処理雰囲気は空气中、または窒素等の不活性ガス雰囲気が好ましい。

- 20 このようにして製造した圧縮酸化繊維シートの嵩密度は 0.40 ～ 0.80 g / cm<sup>3</sup> が好ましく、特に 0.50 ～ 0.70 g / cm<sup>3</sup> が好ましい。嵩密度が 0.40 g / cm<sup>3</sup> 未満の場合、得られる炭素繊維シートの通電性が低下する。また、嵩密度が 0.80 g / cm<sup>3</sup> を超える場合、得られる圧縮酸化繊維シートは硬くなり、適度の柔軟性がないので炭素化処理が困難になる。

上記圧縮処理により、酸化繊維はそれらの各交差部で偏平になる。交差部における酸化繊維の断面長軸方向は略酸化繊維シート面と平行

になる。

#### 炭素繊維シートの製造

本発明においては、次いで上記方法で製造した圧縮酸化繊維シートを、  
圧縮圧力を加えることなく、又は加えながら焼成し、PAN系炭素繊維  
5 シートを得る。

焼成は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、1300  
0～2500℃で圧縮酸化繊維を加熱することにより行う。なお、上記  
加熱温度に到達するまでの昇温速度は200℃/分以下が好ましく、1  
70℃/分以下がより好ましい。昇温速度が200℃/分を超える場合、  
10 炭素繊維のX線結晶子サイズの成長速度は向上するが、繊維強度が低下  
し、炭素繊維の微粉末が多量に発生し易くなる。

加熱温度1300～2500℃における圧縮酸化繊維シートの加熱時  
間は30分間以内が好ましく、特に0.5～20分程度が望ましい。

#### 15 炭素繊維シート

このようにして製造した炭素繊維シートの厚さは0.15～1.0m  
m、炭素繊維シートの嵩密度は0.15～0.45g/cm<sup>3</sup>で、より  
好ましくは0.21～0.43g/cm<sup>3</sup>であり、かつ少なくとも炭素  
繊維同志の交差部が偏平になっている。この偏平の形状は、酸化繊維シ  
20 ートの圧縮処理時に形成される。炭素繊維の交差部形状が偏平になるこ  
とにより、炭素繊維シートに適度の柔軟性と、高い嵩密度と、低い電気  
抵抗値とが付与される。

炭素繊維同志の交差部における炭素繊維の断面長軸方向は、略炭素繊維  
シート表面と平行である。通常、炭素繊維の交差部の断面長軸方向と  
25 炭素繊維シート表面とのなす角度が30度以内のものの割合は、60%  
以上、好ましくは80%以上である。

本発明の炭素繊維シートを構成する炭素繊維の扁平度(L2/L1)

は炭素繊維同志の交差部で0.2～0.7であることが好ましい。

炭素繊維同志の交差部分以外の炭素繊維の部分は、扁平その他の形状であっても良いが、扁平の程度が少ないことが好ましい。具体的には、炭素繊維シート内の繊維同志の交差部分以外の部分において、炭素繊維  
5 の扁平度 ( $L2/L1$ ) は0.7を超える部分を少なくとも含むことが好ましい。

繊維交差部分における炭素繊維の扁平度が0.2未満の場合は、繊維強度が低下し、微粉末が発生し易いので好ましくない。

繊維交差部分における炭素繊維の扁平度が0.7を超える場合は、厚  
10 さの薄い高嵩密度のシートを得難いので、好ましくない。

この炭素繊維の扁平度は、例えば繊維交差部分における炭素繊維の軸に直交する断面を電子顕微鏡で観察して求めることができる。扁平度は単繊維の断面の最大直径 ( $L1$ ) と最小直径 ( $L2$ ) とを測定し、その比率 ( $L1/L2$ ) を算出することにより求めることができる。

15

#### 炭素繊維含有率

本発明の炭素繊維シート中の炭素繊維含有率は95質量%以上、好ましくは96質量%以上である。炭素繊維含有率が95質量%未満の場合は、炭素繊維シートの風合度が目標よりも高くなり過ぎると共に、圧縮  
20 変形率が低くなる。

炭素繊維含有率は、酸化繊維シートの未処理品と、前記酸化処理シートと同一質量の酸化繊維シートに樹脂処理を施したものとをそれぞれ焼成した後、これらの質量を測定し、下式により炭素繊維含有率を算出する。

25

$$\text{炭素繊維含有率 (質量\%)} = 100 \times C2 / C1$$

C1 : 樹脂処理した酸化繊維シートを焼成した後の質量

C 2 : 樹脂処理をしていない酸化繊維シートを焼成した後の質量

#### 圧縮変形率

本発明の炭素繊維シートの厚さの変形率(圧縮変形率)は10～35%  
5 である。

圧縮変形率は、以下に記載するようにして算出する。

炭素繊維シートを5cm角に切り出し、圧力2.8kPaでの厚さを  
測定後、更に圧力1.0MPaでの厚さを測定し、下記式により圧縮変  
形率を算出する。

10

$$\text{圧縮変形率} = [(B1 - B2) / B1] \times 100$$

B1 : 2.8kPa圧力での厚さ、B2 : 1.0MPa圧力での厚さ

炭素繊維シートの圧縮変形率が10%より小さい場合は、他部材と接  
合させて電池等に組込んだ場合、厚さ変化が少なすぎるために、他部材  
15 とのフィティングが悪くなり、接触抵抗が増加するため、好ましくない。

炭素繊維シートの圧縮変形率が35%より大きい場合は、厚さの変化  
を起しすぎ、電池として組込んだ場合に寸法安定性に劣るため、好まし  
くない。

#### 20 X線結晶子サイズ

炭素繊維シートを構成する炭素繊維のX線結晶子サイズは1.3～3.  
5nmが好ましい。結晶子サイズが1.3nm未満の場合、炭素繊維シ  
ートの厚さ方向の電気抵抗値が増加する。厚さ方向の抵抗値は6.0m  
Ω以下であり、好ましくは4.5mΩ以下である。また、結晶子サイズ  
25 が3.5nmを超える場合、炭素繊維シートの導電率は高くなり、厚さ  
方向の電気抵抗値は低下する。しかし、炭素繊維シートの柔軟性が低下  
し、脆化が進んで単繊維強度が低下し、シート自体の強度が低下する。



このため、得られた炭素繊維シートを更に加工する場合は、その加工時に微粉末の発生を生ずる。

X線結晶子サイズの調整は焼成温度、昇温速度を調節する事により行う。

5

#### 厚さ方向の電気抵抗値

厚さ方向の電気抵抗値は、前述のようにX線結晶子サイズ、嵩密度等により調整できる。

- 厚さ方向電気抵抗値は、通電材料として用いる場合は、6.0 mΩ以下が好ましい。厚さ方向電気抵抗値が6.0 mΩより大きいと、通電材料として用いる場合、発熱し、炭素材料の脆化が起こる場合がある。

10

#### 風合い度

- 本発明炭素シートの風合い度は5～70 gである。風合い度が5 g未満の場合、炭素繊維シートが柔らかすぎるため取り扱い性が悪い。また、風合い度が70 gを超える場合、炭素繊維シートの剛直性が増加する。このため炭素繊維シートの連続製造工程の後工程でローラーを通すことができなくなり、この場合は連続的な後処理を行うことが困難になる。

15

#### 20 圧縮強度

- 本発明炭素繊維シートの圧縮強度は4 MPa以上、特に4.5 MPa以上であることが好ましい。圧縮強度が4 MPa未満の炭素繊維シートは、炭素繊維シート製造工程の後工程でニップローラー等を用いて加圧する工程を経由させる必要がある場合、これらの加工工程で炭素繊維シートの切断、微粉末の発生を起すので好ましくない。

25

圧縮強度は、1 mm/minで炭素繊維シートを圧縮した時に要する最大荷重（炭素繊維の破壊による荷量の降伏点）を表す。

### 高分子電解質型燃料電池用電極材

上記炭素繊維シートは、高分子電解質型燃料電池用電極材として特に優れたものである。以下、炭素繊維シートを高分子電解質型燃料電池用

5 電極材として用いる場合に付き説明する。

高分子電解質型燃料電池は、単セルを数十～数百層積層して構成する。

各単セルは下記の各層で構成している。

一層目：セパレーター

二層目：電極材（炭素繊維シート）

10 三層目：高分子電解質膜

四層目：電極材（炭素繊維シート）

五層目：セパレーター

本発明の炭素繊維シートを高分子電解質型燃料電池用電極材として用  
15 いて単セルを形成する場合は、炭素繊維シートを薄く形成し、これをセパレーターと高分子電解質膜の間に挿入し、これらを加圧一体化することにより単セルを形成する。この加圧一体化時の圧力は0.5～4.0 MPaであり、電極材は、該圧力下において、厚さ方向に圧縮される。

電極材に用いる炭素繊維シートは、厚さが0.15～0.60 mmの  
20 ものが好ましい。

炭素繊維シートの厚さが0.15 mmより薄い場合は、シート強度が低下して加工時における切断、伸びが発生し易くなる等の加工性の低下が著しくなる。また、圧縮変形率が低く1.0 MPa加圧時の厚さ変形率が10%以上にならない。

25 炭素繊維シートの厚さが0.60 mmより厚い場合は、セパレーターと一体化して電池を組立てる時、電池の小型化が難しくなる。

炭素繊維シートの圧縮変形率は10～35%が好ましい。

炭素繊維シートの圧縮変形率が10%より小さい場合は、高分子電解質膜の損傷や厚さの変化を起し易いので好ましくない。

炭素繊維シートの圧縮変形率が35%より大きい場合は、セパレータ等と一体化して単セルを形成する際の電極材がセパレーターの溝を埋めてしまい、反応ガスの移動を妨げるので好ましくない。

炭素繊維シートの嵩密度は0.15~0.45 g/cm<sup>3</sup>が好ましい。

炭素繊維シートの嵩密度が0.15 g/cm<sup>3</sup>より低いと、炭素繊維シートの圧縮変形率が高くなり、圧縮変形率が35%以下の素材が得られない。

10 炭素繊維シートの嵩密度が0.45 g/cm<sup>3</sup>より高いと、電極中のガスの透過性が低下し、その結果電池特性を低下させる。

高分子電解質型燃料電池用電極材に用いる炭素繊維シートは上記の物性値を備えている必要がある。その理由は、単セル形成時の加圧下において圧力緩衝効果を発揮できる程度の適度の厚さの変化が必要であるからである。

高分子電解質型燃料電池用電極材に用いる炭素繊維シートは、上記の、厚さ、嵩密度、及び圧縮変形率に関する適正な物性を有することに加えて、目付が30~150 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

炭素繊維シートの目付が30 g/m<sup>2</sup>より低い場合は、シート強度が低下したり厚さ方向の電気抵抗値が増加したりするので好ましくない。

炭素繊維シートの目付が150 g/m<sup>2</sup>より高い場合は、ガス透過性、拡散性が低下するので好ましくない。

高分子電解質型燃料電池用電極材用炭素繊維シートは、更に圧縮強度が4.5 MPa以上であり、圧縮弾性率が14 MPa~56 MPaであることが好ましい。

炭素繊維シートの圧縮強度が4.5 MPa未満の場合は、単セルの加圧一体化時に炭素微粉末が発生するので好ましくない。

炭素繊維シートの圧縮弾性率が14 MPa未満の場合は、圧縮変形率が35%未満にならないので好ましくない。

炭素繊維シートの圧縮弾性率が56 MPaを超える場合は、圧縮変形率が10%未満になり易いので好ましくない。

5

#### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、炭素繊維シートの各物性の測定方法は次の通りである。

10

＜厚さ＞ 直径30 mmの円板で2.8 kPaの荷重を負荷したときの酸化繊維シート又は炭素繊維シートの厚さ。

＜嵩密度＞ 酸化繊維シート又は炭素繊維シートを110℃、1時間真空乾燥した後の目付を厚さで除して求めた。

15

＜風合い度＞ 幅W (mm)のスリットの上に、長さ100 mm、幅25.4 mmの炭素繊維シートを長さ方向がスリットと垂直になるように配置する。幅2 mm長さ100 mmの金属プレートでこの炭素繊維シートをスリット間に深さ15 mmまで3 mm/secの速さで押込むときの金属プレートに負荷する最大荷量。尚、スリット幅Wは、炭素繊維シート

20

の厚さT (mm)に対し、 $W/T = 10 \sim 12$ となるように調整する。

＜引張強度＞ チャック間距離100 mmの治具に、幅25.4 mm、長さ120 mm以上の炭素繊維シートを、固定し、速度30 mm/minで炭素繊維シートを引張ったときの破断強度を10 mm幅に換算した

25

値。

＜圧縮強度＞ 1 mm/minで炭素繊維シートを圧縮した時に要する最大荷重（炭素繊維の破壊による荷重の降伏点）。

### ＜炭素繊維含有率＞

- 酸化繊維シートの未処理品と、前記酸化処理シートと同一質量の酸化繊維シートに樹脂処理を施したものとをそれぞれ焼成した後、これらの
- 5 質量を測定し、下式により炭素繊維シートの炭素繊維含有率を算出した。

$$\text{炭素繊維含有率 (\%)} = 100 \times C2 / C1$$

C1：樹脂処理した酸化繊維シートを焼成した後の質量

C2：樹脂処理をしていない酸化繊維シートを炭素化した後の質量

### 10 ＜圧縮強度・弾性率＞

5 cm角の炭素繊維シートの試験片を厚さ約 5 mmに積層し、圧縮速度 100 mm/minで圧縮し、各物性を測定した。

＜厚さ方向電気抵抗値＞ 5 cm角の炭素繊維シートを二枚の平板電極で挟み、10 kPa荷重時の電気抵抗値を測定した。

### 15 ＜結晶子サイズの測定方法＞

結晶子サイズ $L_c$ は、広角X線回折装置の測定データ（ $2\theta = 26^\circ$ 付近のピーク）を用いて、以下に示すシェラーの式から算出した。。

$$L_c(\text{nm}) = 0.1 k \lambda / \beta \cos \theta$$

- 20 ここで、 $k$ は装置定数（本実施例、及び比較例においては0.9）、 $\lambda$ はX線波長（0.154 nm）、 $\beta$ は $2\theta = 26^\circ$ 付近のピーク半値幅、 $\theta$ はピーク位置（ $^\circ$ ）である。

測定条件

- 25 設定管電圧：40 kV
- 設定管電流：30 mA
- 測定範囲：10～40 $^\circ$
- サンプリング間隔：0.02 $^\circ$

スキャン速度：4° / 分

積算回数：1 回

試料の形態：ベースライン補正処理後のピーク強度が5000 cps以上となるように、試料を複数枚重ねる。

5 <酸化繊維、及び炭素繊維の比重>

エタノール置換法により測定した。

<炭素繊維の扁平度>

炭素繊維シートの繊維交差部分及び繊維交差部分以外の炭素繊維の繊維軸に垂直断面の電子顕微鏡写真（倍率5000倍）を撮影した。この  
10 顕微鏡写真に写る繊維の最小直径と最大直径を測定し、下記式により算出した。

$$\text{炭素繊維の扁平度} = L2 / L1$$

L1：炭素繊維断面における最大直径

L2：炭素繊維断面における最小直径

15 なお、繊維交差部分以外の炭素繊維の扁平度は、交差部分と交差部分との中間点において測定した炭素繊維の扁平度である。

<酸化繊維のコア率>

一方向に引き揃えた酸化繊維を、熔融させたポリエチレン又はワックスで固定した後、繊維軸方向に垂直に幅（T）1.5～2.0mmの長さで切取った。切取った固定繊維片（複数）をプレパラートに乗せ、照  
20 度1.5～2.5×10<sup>3</sup>ルクスの光を照射し、光照射側と反対側から倍率1000倍で顕微鏡写真の撮影を行う。得られた顕微鏡写真を観察し、繊維断面の中心部（明部）と繊維断面の外縁部（暗部）との二領域（明暗部）を識別することができる固定繊維片を選択し、その繊維直  
25 径（L）及び繊維内部（明部）の直径（R）を測定する。これらの値を用いて下式よりコア率を算出した。

$$\text{コア率 (\%)} = 100 \times (R/L)$$

#### 実施例 1 ～ 6

- 繊維度 2.2 d t e x、比重 1.42、クリンプ数 4.9 ケ / c m、クリンプ率 11 %、コア率 50 %、平均カット長 51 m m の P A N 系酸化繊維ステープルを紡績し、上撚り 600 回 / m、下撚り 600 回 / m の 34 番手双糸を得た。次に、この紡績糸を用いて経、緯共に織り密度が 15.7 本 / c m の平織りを作製した。目付は 200 g / m<sup>2</sup>、厚さは 0.55 m m であった。
- 10 この酸化繊維紡績糸織物を P V A（日本合成化学工業（株）製 商品名ゴーセノール G H - 23）水溶液（濃度 0.1 質量 %）を用いて処理したもの、及び未処理のものを、温度と圧力を変えて圧縮処理して圧縮酸化繊維紡績糸織物を製造した。その後、窒素雰囲気中 2000℃ で 1.5 分間焼成し、表 1 に示す特性の炭素繊維紡績糸織物を得た。

表 1

実施例		1	2	3	4	5	6
PVA処理		なし	なし	なし	あり	あり	あり
PVA付着量 (質量%)		0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0
圧縮処理	温度 (°C)	160	200	290	160	160	250
	圧力 (MPa)	20	40	90	20	40	80
圧縮酸化繊維シート							
厚さ (mm)		0.38	0.35	0.32	0.30	0.27	0.26
嵩密度 $\text{g}/\text{cm}^3$		0.53	0.57	0.63	0.66	0.74	0.77
圧縮率 (%)		69	64	58	55	49	45
炭素 繊維シ ート	目付 $\text{g}/\text{m}^2$	120	120	120	120	120	120
	厚さ mm	0.43	0.41	0.38	0.33	0.31	0.30
	嵩密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	0.28	0.29	0.32	0.36	0.39	0.40
	電気抵抗値 $\text{m}\Omega$	2.5	2.0	1.9	3.7	3.6	3.4
	引張強度 $\text{N}/\text{cm}$	140	100	60	110	90	70
	圧縮強度 MPa	5.3	5.1	5.6	5.1	5.1	4.8
	圧縮変形率 (%)	32	28	26	18	15	14
	風合い度 g	19	18	18	32	29	25
	炭素繊維含有率 質量%	100	100	100	99.9	99.9	99.9
	結晶子サイズ nm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
繊維比重		1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79

## 実施例 7

実施例 1 で用いた酸化繊維紡績糸織物を、ポリアクリル酸エステル(松本油脂製薬(株)製 商品名マーボゾールW-60D)水溶液(濃度 1 5 質量%)で処理して樹脂の付着量を 3 質量%とした。次いで、温度 2 5 0 °C、圧力 5 0 MPa、圧縮率 6 3 %で圧縮処理し、厚さ 0 . 3 2 mm、



嵩密度  $0.54 \text{ g/cm}^3$  の圧縮酸化繊維紡績糸織物を得た。次いで窒素雰囲気中  $1750^\circ\text{C}$  で2分間焼成した。この結果、目付  $120 \text{ g/m}^2$ 、厚さ  $0.35 \text{ mm}$ 、嵩密度  $0.28 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ方向電気抵抗値  $2.3 \text{ m}\Omega$ 、引張強度  $80 \text{ N/cm}$ 、圧縮強度  $5.6 \text{ MPa}$ 、圧縮変形率  $21\%$ 、風合い度  $23 \text{ g}$  の炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素繊維紡績糸織物の物性値を表2に示した。

#### 実施例 8

実施例1で用いた酸化繊維紡績糸織物を、水分散エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製 商品名 ディックファインEN-0270）水溶液（ $0.6$  質量％）で処理後、乾燥した。樹脂付着量は  $2$  質量％であった。次いで、温度  $200^\circ\text{C}$ 、圧力  $40 \text{ MPa}$ 、圧縮率  $50\%$  で圧縮処理し、厚さ  $0.28 \text{ mm}$ 、嵩密度  $0.55 \text{ g/cm}^3$  の圧縮酸化繊維紡績糸織物を得た。次いで窒素雰囲気中  $1750^\circ\text{C}$  で2分間焼成した。この結果、目付  $120 \text{ g/m}^2$ 、厚さ  $0.30 \text{ mm}$ 、嵩密度  $0.40 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ方向電気抵抗値  $3.4 \text{ m}\Omega$ 、引張強度  $90 \text{ N/cm}$ 、圧縮強度  $4.5 \text{ MPa}$ 、圧縮変形率  $15\%$ 、風合い度  $23 \text{ g}$  の炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素繊維紡績糸織物の特性値を表2に示した。

表 2

実施例	7	8
炭素繊維含有率 質量％	99.9	99.9
結晶子サイズ nm	2.4	2.4
炭素繊維比重	1.79	1.79

#### 20 実施例 9

実施例1で用いた酸化繊維紡績糸織物を、温度  $200^\circ\text{C}$ 、圧力  $40 \text{ MPa}$ 、圧縮率  $64\%$  で圧縮処理し、厚さ  $0.35 \text{ mm}$ 、嵩密度  $0.57 \text{ g/cm}^3$  の圧縮酸化繊維紡績糸織物を得た。その後、窒素雰囲気中  $1$

- 750℃で2分間焼成した。この結果、目付126g/m<sup>2</sup>、厚さ0.41mm、嵩密度0.31g/cm<sup>3</sup>、厚さ方向電気抵抗値3.2mΩ、引張強度120N/cm、圧縮強度5.7MPa、圧縮変形率31%、風合い度17g、炭素繊維含有率100%、結晶子サイズ2.1nm、
- 5 繊維比重1.74の炭素繊維紡績糸織物を得た。

#### 実施例10

- 実施例1で用いた酸化繊維紡績糸織物を、温度200℃、圧力40MPa、圧縮率64%で圧縮処理し、厚さ0.35mm、嵩密度0.57g/cm<sup>3</sup>の圧縮酸化繊維紡績糸織物を得た。その後、窒素雰囲気中2
- 10 250℃で2分間焼成した。この結果、目付116g/m<sup>2</sup>、厚さ0.41mm、嵩密度0.28g/cm<sup>3</sup>、厚さ方向電気抵抗値1.8mΩ、引張強度70N/cm、圧縮強度4.5MPa、圧縮変形率13%、風合い度23g、炭素繊維含有率100%、結晶子サイズ3.1nm、炭素繊維比重1.83の炭素繊維を得た。

#### 15 比較例1～4

- 実施例1で用いた酸化繊維紡績糸織物をPVA（日本合成化学工業（株）製 商品名ゴーセノールGH-23）水溶液（濃度0.1質量%）で処理し、または未処理のものを温度と圧力を変えて圧縮処理して圧縮酸化繊維紡績糸織物を製造した。その後、窒素雰囲気中2000℃で1.
- 20 5分間焼成し、表3に示す特性の炭素繊維紡績糸織物を得た。

表 3

比較例			1	2	3	4
PVA処理			なし	なし	なし	あり
PVA付着量 (質量%)			0.0	0.0	0.0	1.0
圧縮処理	温度 (℃)		なし	20	400	400
	圧力 (MPa)			1	150	150
圧縮酸化繊維シート						
厚さ (mm)			0.55	0.49	0.23	0.21
嵩密度 $g/cm^3$			0.53	0.57	0.87	0.95
			100	89	42	38
圧縮率 (%)						
炭素 繊維シ ート	目付 $g/m^2$		120	120	120	120
	厚さ mm		0.55	0.54	0.31	0.23
	嵩密度 $g/cm^3$		0.22	0.22	0.39	0.52
	電気抵抗値 $m\Omega$		2.6	2.6	1.8	3.5
	引張強度 $N/cm$		180	150	20	10
	圧縮強度 MPa		5.8	5.5	4.2	3.1
	圧縮変形率 %		45	41	19	8
	風合い度 g		19	19	21	26
	炭素繊維含有率 質量%		100	100	100	99.9
	結晶子サイズ nm		2.4	2.4	2.4	2.4
	繊維比重		1.79	1.79	1.79	1.79

## 比較例 5

繊維度 1.7 dtex、比重 1.41、クリンプ数 2.9ヶ/cm、ク

リンプ率14%、平均カット長51mmのPAN系酸化繊維ステープルを紡績し、上撚り400回/m、下撚り500回/mの30番手双糸を得た。次に、この紡績糸を用いて経、緯共に織り密度が7.1本/cmの平織りを作製した。目付は100g/m<sup>2</sup>、厚さは0.51mmであった。この酸化繊維紡績糸織物をPVA（日本合成化学工業（株）製 商品名ゴーセノールGH-23）水溶液（濃度0.1質量%）で処理して、PVAの付着量を0.5質量%とした。温度200℃、圧力40MPa、圧縮率65%でこれを圧縮処理し、厚さ0.28mm、嵩密度0.36g/cm<sup>3</sup>の圧縮酸化繊維紡績糸織物を得た。その後、窒素雰囲気中2000℃で1.5分間焼成した。その結果、目付60g/m<sup>2</sup>、厚さ0.31mm、嵩密度0.19g/cm<sup>3</sup>、厚さ方向電気抵抗値5.8mΩ、引張強度30N/cm、圧縮強度3.2MPa、圧縮変形率40%、風合い度20gの炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素繊維紡績糸織物の特性値を表4に示した。

#### 15 比較例6

繊維度1.5d、比重1.41、クリンプ数3.7ヶ/cm、クリンプ率14%、コア率60%、平均カット長51mmのPAN系酸化繊維ステープルを紡績し、上撚り550回/m、下撚り600回/mの40番手双糸を得た。次に、この紡績糸を用いて経、緯共に織り密度が33本/cmの平織りを作製した。目付は300g/m<sup>2</sup>、厚さは0.71mmであった。この酸化繊維紡績糸織物をCMC（第一工業薬品（株）製 商品名 セロゲンEP）水溶液（濃度0.9質量%）で処理後、乾燥した。付着量は3質量%であった。この織物を温度250℃、圧力80MPa、圧縮率61%で圧縮処理し、厚さ0.43mm、嵩密度0.67g/cm<sup>3</sup>の酸化繊維シートを得た。その後、圧縮酸化繊維紡績糸織物を窒素雰囲気中2100℃で2分間焼成した。その結果、目付180g/m<sup>2</sup>、厚さ0.48mm、嵩密度0.38g/cm<sup>3</sup>、厚さ方向電気抵

抗値 5.7 mΩ、引張強度 210 N/cm、圧縮強度 5.3 MPa、圧縮変形率 7%、風合い度 83 g の炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素繊維紡績糸織物の特性値を表 4 に示した。

5

表 4

比較例	5	6
炭素繊維含有率 質量%	99.9	99.9
結晶子サイズ nm	2.4	2.4
炭素繊維比重	1.79	1.79

#### 実施例 11～13

繊維度 2.3 d t e x, 比重 1.38、クリンプ数 4.5 ヶ/cm、クリンプ率 12%、コア率 56%、平均カット長 51 mm の PAN 系酸化繊維ステープルを不織布加工した。目付は 150 g/m<sup>2</sup>、厚さは 0.80 mm であった。

この不織布を表 5 に示すように樹脂処理をすることなく、又は樹脂処理後、圧縮処理して圧縮酸化繊維不織布を得た。その後、窒素雰囲気下で 2000℃ にて炭素化することにより、10～35% の範囲の圧縮変形率を有する炭素繊維シートを得た。

表5

実施例		1 1	1 2	1 3
樹脂処理 条件	樹脂種類	無し	CMC	PVA
	付着量 質量 %	0.0	4.0	2.0
圧縮処理 条件	圧力 MP a	40	40	40
	温度 °C	250	200	200
圧縮	厚さ mm	0.25	0.32	0.20
酸化繊維 シート	嵩密度 g / c m <sup>3</sup>	0.60	0.47	0.75
	圧縮率 %	31	40	25
炭素繊維 シート	目付 g / m <sup>2</sup>	90	90	90
	厚さ mm	0.31	0.38	0.24
	嵩密度 g / c m <sup>3</sup>	0.30	0.25	0.39
	引張強度 N / c m	25	30	34
	炭素繊維含有率 質量%	100	99.9	99.9
	圧縮強度 MP a	4.6	4.4	4.3
	圧縮変形率 %	18	15	13
	風合度 g	20	41	31
	電気抵抗値 mΩ	2.8	4.1	3.6
	結晶子サイズ nm	2.4	2.4	2.4
	繊維比重	1.79	1.79	1.79

## 比較例 7 ~ 9

実施例 1 1 ~ 1 3 で用いた酸化繊維不織布を表 6 に示すように樹脂処理をすることなく、又は樹脂処理後、各温度と圧力条件により、圧縮処理して圧縮酸化繊維不織布を製造した。その後、2 0 0 0 °C で 1 . 5 分

間焼成し、表 6 に示す特性の炭素繊維不織布を得た。

表6

比較例		7	8	9
樹脂処理 条件	樹脂種類	無し	CMC	PVA
	付着量 質量%	0.0	15.0	10.0
圧縮処理	圧力 MPa	40	40	40
	温度 °C	100	200	200
圧縮	厚さ mm	0.65	0.18	0.15
酸化繊維 シート	嵩密度 $g/cm^3$	0.23	0.83	1.00
	圧縮率 %	81	23	19
炭素繊維 シート	目付 $g/m^2$	90	90	90
	厚さ mm	0.72	0.19	0.15
	嵩密度 $g/cm^3$	0.13	0.47	0.60
	電気抵抗値 $m\Omega$	3.5	8.6	7.5
	引張強度 $N/cm$	10	3	5
	圧縮強度 MPa	4.8	1.4	1.6
	圧縮変形率 %	69	9	6
	風合度 g	20	82	75
	炭素繊維含有率 質量%	100	99.0	99.7
	結晶子サイズ nm	2.4	2.4	2.4
	繊維比重	1.79	1.79	1.79

表中×印は不良個所を示す。以下の表についても同様である。

#### 実施例 14

繊維度 2.5 d t e x、比重 1.35、クリンプ数 3.9ヶ/cm、コア率 55%、クリンプ率 11%、乾強度 2.5 g/d t e x、乾伸度 24%、



平均カット長 5.1 mm の PAN 系酸化繊維ステープルをカード加工し、ウォータージェット法により不織布（厚さ 1.1 mm、目付 155 g/m<sup>2</sup>、嵩密度 0.14 g/cm<sup>3</sup>）を作製した。

得られた不織布を、加熱した金属ローラーを用いて連続的に圧縮処理した。ローラー温度は 200℃、圧縮圧力 20 MPa、圧縮処理時間 2 秒であった。

次いで、この圧縮酸化繊維不織布（厚さ 0.45 mm、嵩密度 0.34 g/cm<sup>3</sup>）を、窒素雰囲気下、処理温度 1400℃、処理時間 1 分間で連続的に焼成した。

10 得られた炭素繊維不織布の物性を表 7 に示す。

#### 実施例 15

実施例 14 と同じ不織布を圧縮処理条件を変えて圧縮し、次いで焼成した。その結果を表 7 に示す。

#### 比較例 10

15 繊維度 2.5 d t e x、比重 1.35、コア率 90%、クリンプ数 4.5 ケ/cm、クリンプ率 11%、乾強度 2.8 g/d t e x、乾伸度 27%、平均カット長 5.1 mm の PAN 系酸化繊維ステープルをカード加工した後、ウォータージェット法により不織布（厚さ 1.1 mm、目付 152 g/m<sup>2</sup>、嵩密度 0.14 g/cm<sup>3</sup>）を作製した。

20 得られた不織布を温度 370℃ に加熱した金属ローラーを用いて圧力 58 MPa、処理時間 10 秒にて連続的に圧縮処理を行った。

次いで、この圧縮酸化繊維不織布（厚さ 0.33 mm、嵩密度 0.46 g/cm<sup>3</sup>）を窒素雰囲気下、1400℃ で処理時間 1 分間で連続的に焼成した。

25 得られた炭素繊維不織布の物性を表 8 に示す。

比較例 10 で得られた炭素繊維不織布は、炭素繊維交差部の扁平度が 0.15（炭素繊維交差部以外の扁平度が 0.43）であり、目標とす

る扁平度の素材が得られなかった。この不織布はガス透過性が悪かった。

#### 比較例 11

- 繊維度 2.5 d t e x、比重 1.43、コア率 15%、クリンプ数 3.5  
ヶ / c m、クリンプ率 10%、乾強度 2.1 g / d t e x、乾伸度 17%、  
5 平均カット長 51 mm の P A N 系酸化繊維ステープルをカード加工した  
後、ウォータージェット法により不織布（厚さ 1.1 mm、目付 160  
g / m<sup>2</sup>、嵩密度 0.15 g / c m<sup>3</sup>）を作製した。

得られた不織布を温度 200℃ に加熱した金属ローラーを用いて圧力  
25 MP a、処理時間 1 秒で連続的に圧縮処理を行った。

- 10 次いで、この圧縮酸化繊維不織布（厚さ 0.90 mm、嵩密度 0.1  
1 g / c m<sup>3</sup>）を窒素雰囲気下、処理温度 1400℃、処理時間 1 分間  
で連続的に焼成した。

得られた炭素繊維不織布の物性を表 8 に示す。

- 比較例 11 で得られた炭素繊維不織布は、厚さが厚く、電気抵抗値が  
15 高く、炭素繊維交差部の扁平度は 0.87（炭素繊維交差部以外の扁平  
度は 1.00）であり、目標とする扁平度の炭素繊維シートは得られな  
かった。

表7

実施例			1 4	1 5	
酸化繊維		繊維度            dtex	2.5	2.5	
		比重	1.35	1.35	
酸化 繊維 不織 布	圧縮前	厚さ            mm	1.1	1.1	
		目付            g/m <sup>2</sup>	155	155	
		嵩密度        g/cm <sup>3</sup>	0.14	0.14	
	圧縮処理	温度            ℃	200	200	
		圧力            MPa	20	15	
	圧縮後	圧縮率	41	44	
		厚さ            mm	0.45	0.49	
		嵩密度        g/cm <sup>3</sup>	0.34	0.32	
		炭素化		雰囲気	窒素
		温度            ℃	1400	1400	
炭素繊維 不織布		目付            g/m <sup>2</sup>	98	98	
		厚さ            mm	0.50	0.53	
		嵩密度        g/cm <sup>3</sup>	0.20	0.18	
		炭素繊維含有率質量%		100	100
		単繊維	交差部	0.32	0.45
			扁平度	交差部外	0.75
		X 線結晶サイズ    nm		1.6	1.6
		電気抵抗値    Ω		2.5	2.9
		圧縮変形率    %		25	29
風合度            g		15	13		

表8

比較例		1 0	1 1
酸化繊維	繊維度 dtex	2.5	2.5
	比重	1.35	1.43
	コア率 %	90	15
酸化 繊維 不織 布	圧縮前	厚さ mm	1.1
		目付 g/m <sup>2</sup>	152
		嵩比重 g/cm <sup>3</sup>	0.14
	圧縮処理	温度 °C	370
		圧力 MPa	58
	圧縮後	圧縮率 %	30
		厚さ mm	0.33
		嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	0.46
	炭素化	雰囲気	窒素
		温度 °C	1400
炭素繊維 不織布	目付 g/m <sup>2</sup>		95
	厚さ mm		0.35
	嵩密度 g/cm <sup>3</sup>		0.27
	炭素繊維含有率 wt %		100
	単繊維	交差部	0.15
		交差部外	0.87
	扁平度	交差部	0.43
		交差部外	1.00
	X線結晶サイズ nm		1.6
	電気抵抗値 Ω		2.9
	ガス透過性		悪
	圧縮変形率 %		60
	風合度 g		4
			13

## 実施例 16

繊維度 2.5 d t e x、比重 1.35、コア率 55%、クリンプ数 3.9  
ヶ/cm、クリンプ率 11%、乾強度 2.5 g/d t e x、乾伸度 24%  
の酸化繊維をストレッチブレーキング法によりカットし平均カット長 7  
5 mm の酸化繊維とした後、紡績糸（40 番手双子、撚り数 250 回/cm）  
を製造し、これを用いて酸化繊維紡績糸織物を作製した。

この酸化繊維紡績糸織物（平織、タテ/ヨコとも打ち込み本数 17 本  
/cm、厚さ 0.9 mm、目付 230 g/m<sup>2</sup>、嵩密度 0.26 g/cm<sup>3</sup>）を温度 200℃ に加熱した金属ローラーを用いて圧力 20 MPa、  
10 処理時間 1 秒で連続的に圧縮処理を行った。

次いで、この圧縮酸化繊維紡績糸織物（厚さ 0.45 mm、嵩密度 0.  
35 g/cm<sup>3</sup>）を窒素雰囲気下、1400℃ で処理時間 1 分間で連続  
的に焼成した。

得られた炭素繊維紡績糸織物の物性を表 9 に示す。

表 9

実施例 1 6		
酸化繊維	繊維度 dtex	2.5
	比重	1.35
	コア率 %	55
紡績糸 織物	番手	40/2
	織り形態	平織
	織り密度 本数/cm	17
	厚さ mm	0.9
	目付 g/m <sup>2</sup>	230
	嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	0.26
圧縮処理	温度 ℃	200
	圧力 MPa	20
	厚さ mm	0.45
	圧縮率 %	50
	嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	0.51
炭素化	雰囲気	窒素
	温度 ℃	1400
炭素繊維 紡績糸 織物	目付 g/m <sup>2</sup>	111
	厚さ mm	0.50
	嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	0.32
	炭素繊維含有率質量%	100
	単繊維 交差部	0.32
	扁平度 交差部外	0.74
	X線結晶サイズ nm	1.6
	電気抵抗値 Ω	2.5
	圧縮変形率 %	23
	風合度 g	14

## 請求の範囲

1. 厚さ 0.15 ~ 1.0 mm、嵩密度 0.15 ~ 0.45 g /  
cm<sup>3</sup>、炭素繊維含有率 95 質量% 以上、圧縮変形率 10 ~ 35 %、電  
5 気抵抗値 6 mΩ 以下、風合度 5 ~ 70 g の炭素繊維シート。

2. 繊維交差部分の単繊維の断面形状が扁平であり、かつ断面の  
長軸方向が炭素繊維シート表面と略平行である炭素繊維シート。

3. 繊維交差部分において、単繊維の断面の最大直径 (L1) と、  
単繊維の断面の最小直径 (L2) とで示される単繊維の扁平度 (L2 /  
10 L1) が 0.2 ~ 0.7 である請求の範囲第 2 項に記載の炭素繊維シ  
ート。

4. 炭素繊維シートの繊維交差部分以外において、単繊維の扁平  
度 (L2 / L1) が 0.7 を超える部分を少なくとも含む請求の範囲第  
2 項に記載の炭素繊維シート。

15 5. ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを焼成する炭素繊維  
シートの製造方法において、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを  
150 ~ 300℃、10 ~ 100 MPa の条件下で厚さ方向に圧縮処理  
して嵩密度が 0.40 ~ 0.80 g / cm<sup>3</sup>、圧縮率 40 ~ 75 % の圧  
縮処理をした酸化繊維シートを得、次いで前記圧縮処理した酸化繊維シ  
20 ートを焼成することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の炭素繊維シ  
ートの製造方法。

6. ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを焼成する炭素繊維  
シートの製造方法において、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートに  
0.2 ~ 5 質量% の樹脂を含有させ、次いで前記樹脂を含有させたポリ  
25 アクリロニトリル酸化繊維シートを 150 ~ 300℃、5 ~ 100 MP  
a の条件下で厚さ方向に圧縮処理して嵩密度が 0.40 ~ 0.80 g /  
cm<sup>3</sup>、圧縮率 40 ~ 75 % の圧縮処理をした酸化繊維シートを得、そ

の後圧縮処理した前記酸化繊維シートを焼成することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の炭素繊維シートの製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10186

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> D01F9/22, D03D15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> D01F9/00-9/32, D03D15/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3497318 A (Union Carbide Corporation), 24 February, 1975 (24.02.1975), Full text & FR 1579198 A & GB 1213387 A & CA 868272 A & JP 46-33133 B & DE 1794011 B & DE 1794011 A	1-6
A	GB 1193263 A (National Research Development Corporation), 28 May, 1970 (28.05.1970), Full text & JP 50-37291 B	1-6
A	US 4816327 A (E.I. du Pont de Nemours and Company), 28 May, 1989 (28.05.1989), Full text & EP 242103 A & AU 8771120 A & JP 62-276053 A & BR 8701550 A & IL 82121 A & US 4947897 A & EP 242103 B & CA 1306170 C & DE 3781579 G & ES 2035046 T & KR 9407101 B	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 18 February, 2002 (18.02.02)		Date of mailing of the international search report 26 February, 2002 (26.02.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10186

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-173338 A (Tokai Carbon Co., Ltd., et al.), 01 October, 1984 (01.10.1984), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 4-281037 A (Toray Industries, Inc.), 06 October, 1992 (06.10.1992), Full text (Family: none)	1-6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Claim 1 of the present application claims "a carbon fiber sheet having a thickness of 0.15 to 1.0 mm, a bulk density of 0.15 to 0.45 g/cm<sup>3</sup>, a carbon fiber content of 95 mass % or more, a compression deformation ratio of 10 to 35 %, an electric resistance value of 6 m $\Omega$  or more and a degree of feeling of 5 to 70 g". The claimed carbon fiber sheet includes all the types of carbon fiber sheet specified by these properties. However, only a part of the claimed carbon fiber sheet is supported by the present specification in the meaning of PCT Article 6 and is disclosed in the meaning of PCT Article 5.

Further, claim 1 lacks the requirement of clearness in accordance with PCT Article 6, since compression deformation ratio and degree of feeling of the above properties are not usually used in the art, these properties are not measured at the same time, and the scope of the carbon fiber having these properties can not be specified even when common technical knowledge in the art at the time of filing of the application is taken into consideration.

Accordingly, this search has been performed for carbon fiber sheets which are obtained with raw materials and production methods described specifically in the present specification.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/22, D03D15/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/00-9/32, D03D15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3497318 A (Union Carbide Co rporation), 1975. 02. 24 (全文参照) &FR 1579198 A &GB 1213387 A &CA 868272 A &JP 46-33133 B &DE 1794011 B &DE 1794011 A	1-6
A	GB 1193263 A (National Researc h Development Corporation), 197	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	0. 05. 28 (全文参照) & JP 50-37291 B	1-6
	US 4816327 A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 1989. 05. 28 (全文参照) & EP 242103 A & AU 8771120 A & JP 62-276053 A & BR 8701550 A & IL 82121 A & US 4947897 A & EP 242103 B & CA 1306170 C & DE 3781579 G & ES 2035046 T & KR 9407101 B	
	A JP 59-173338 A (東海カーボン株式会社 他1名), 1984. 10. 01 (全文参照) ファミリーなし	
A	JP 4-281037 A (東レ株式会社), 1992. 10. 06 (全文参照) ファミリーなし	1-6

## &lt;調査の対象について&gt;

請求の範囲第1項は「厚さ0.15～1.0mm、嵩密度0.15～0.45g/cm<sup>3</sup>、炭素繊維含有率95質量%以上、圧縮変形率10～35%、電気抵抗値6mΩ以下、風合度5～70gの炭素繊維シート」という発明だが、これらの諸性質で規定されるありとあらゆる炭素繊維シートお包含するものである。しかし、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、またPCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた炭素繊維シートのうちごくわずかな部分にすぎないと認める。

また、上記の性質のうち圧縮変形率、風合度は通常この技術分野で使用されず、またこれらの諸性質は同時に測定されるものでもなく、出願時の技術常識を勘案してもこれら性質を有するものの範囲を特定できないから、請求の範囲第1項はPCT6条における明確性の要件も欠いている。

したがって、調査は明細書に具体的に記載されている原材料、製法にて得られる炭素繊維シートについて行った。